Beitrag

zur

chemischen Kenntniss der Wachholderbeeren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Einer hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Carl Vogt

aus **Trier** (Rheinland).

Düren.

Actiengesellschaft für Zeitungsverlag und Druckerei.

1889.

Beitrag

zur

chemischen Kenntniss der Wachholderbeeren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Einer hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Carl Vogt

aus **Trier** (Rheinland).

Düren.
Actiengesellschaft für Zeitungsverlag und Druckerei.
1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0185

Seiner Theuren Mutter

In Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Beitrag zur chemischen Kenntniss der Wachholderbeeren.

Die Wachholderbeeren, welche schon seit Alters einen Bestandtheil unseres Arzneischatzes bilden und in einzelnen Gegenden zur Herstellung eines Branntweins, Weins und Essigs dienen, sind mehrfach Gegenstand der chemischen Untersuchung gewesen. Ganz besonders ist dies der Fall bei dem Wachholderbeeröl, welches auch zumeist als Träger der arzneilichen Wirksamkeit der Früchte zu betrachten ist. Von den andern Bestandtheilen derselben ist bei weitem weniger bekannt und beschränkt sich die vorhandene Litteratur entweder nur auf eine kurze Charakterisirung der in denselben gefundenen Körper, oder sie gibt uns noch die procentischen Verhältnisse der einzelnen Bestandtheile zu einander an. Dass diese letzteren Bestimmungen wenig Werth besitzen, leuchtet sofort ein, wenn man bedenkt, dass keine der früheren Untersuchungen uns von einer möglichsten Reindarstellung der Substanzen, welche quantitativ bestimmt wurden, Kunde gibt. So sei z. B. hier nur erwähnt, die Bestimmung des Traubenzuckers, also Dextrose, aus der Reduktion des wässerigen Beeren-Auszugs gegen Fehling'sche Lösung, ohne dass überhaupt der Beweis für das Vorhandensein von Dextrose, geschweige denn die Abwesenheit anderer reducirender Substanzen dargethan ist. Ferner die Bestimmung der Pectinstoffe aus dem Gesammtstickstoffgehalt, nachdem man das Harz und Juniperin stickstofffrei gefunden hatte. Von den Arbeiten, welche sich mit der chemischen Untersuchung der Wachholderbeeren befassen, ist hier zunächst zu erwähnen diejenige von Frz. Steer.*) Verfasser laugt die zerkleinerten Beeren mit Wasser aus, scheidet aus dem wässerigen Auszuge durch Erhitzen die Eiweissstoffe, durch Zusatz von Alkohol die Pectinstoffe ab, fällt mit Kalkwasser die Aepfelsäure und fasst den Verdampfungsrückstand als Trauben-

*) Wien. Acad. Berichte. 21. 383.

zucker auf. Von den ausgelaugten Früchten wird nach Zusatz von Wasser das Wachholderbeeröl abdestillirt und das in der Destillirblase enthaltene Decoct heiss colirt. Diese Colatur scheidet beim Erkalten ein Sediment ab, welches nach Steer aus Juniperin, Cerin, Harz, juniperinhaltigem gummiähnlichem Stoff, Pectin und Pflanzen-Faser besteht. Eine Isolirung der einzelnen Bestandtheile wird erzielt mit kaltem und siedendem Weingeist und Trennung der aus dem erkalteten Weingeist erfolgenden Ausscheidungen. Das Cerin wird uns als eine weissliche Masse beschrieben, die geschmolzen und erkaltet in harte, eckige Stücke zerspringt. Das Juniperin wird als schwarze harzähnliche Substanz ohne Geschmack geschildert, welche spröde ist und mit wenig Wasser ein Hydrat in Gestalt eines gelben Pulvers bildet. Insgesammt findet Steer in 100 Pfund Früchten, 11 Unzen äther. Oel, 13 Pfund Traubenzucker, 3 Loth Pectin, 5 Loth Aepfelsäure, 7 Drachmen Cerin, 5 Loth Harz, 2 Loth gummiartigen Stoff's, Juniperin in unbestimmter Menge, etwas Eiweiss und Pflanzenfaser.

Eine weitere Arbeit liegt vor von E. Donath.*) Diese bezweckt hauptsächlich die Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung der Wachholderbeeren. Donath trocknet die zerkleinerten Beeren bei 105° bis zur Gewichtsconstanz, extrahirt dann mit Aether, verdunstet letztern, behandelt den Aether-Rückstand mit kochendem Wasser und erhält so das Juniperin. Der in Wasser unlösliche Rückstand in siedendem Alkohol gelöst, scheidet beim Erkalten das Wachholderbeerwachs ab. Zugleich wird hier die Vermuthung ausgesprochen, dass dies kein Wachs, sondern ein Fett sei, da es beim Verseifen wahrscheinlich Glycerin liefert. Aus der alkoholischen Lösung wird dann durch Verdunsten das Harz gewonnen. Die mit Aether erschöpften Beeren werden darauf mit absolutem Alkohol extrahirt und aus dem Verdunstungsrückstand durch Zusatz von Wasser ein Harz gewonnen, das nach Nicollet**) krystallisiren soll. Dann bestimmt Donath noch den Cellulosegehalt der Beeren und kommt darauf zu der schon oben erwähnten Stickstoff- und Zuckerbestimmung. Er constatirt die Abwesenheit von Saccharose und Dextrin, da der mit Schwefelsäure invertirte wässerige Auszug keine grössere Reduction gegen Fehling'sche Lösung zeigte als vor der Inversion und hält den Zucker der Wachholderbeeren für Invert-

*) Dingler's Journal. 208. 300.

**) Rochleder, Phytochemie. S. 209.

zucker. Dann folgt die Bestimmung der Säuren, des Oelgehaltes, und die Zusammensetzung der Beeren ist nach Donath diese:

Wasser	29,44%
Aether. Oel	0,91
Ameisensäure	1,86
Essigsäure	0,94
Aepfelsäure	0,21
Oxalsäure	—,—
Wachsähnliches Fett	0,64
Grünes Harz	8,46
Braunes Harz	1,29
Juniperin	0,37
Pectin	0,73
Protëinsubstanzen	4,45
Zucker	29,65
Cellulose	15,83
Mineralsubstanzen als Asche gewogen	2,33
	97,11%

H. Ritthausen*) fand Wasser 10,77%, Asche 3,77, Traubenzucker 14,36, Fett, Harz nebst äther. Oel 12,24, Protëinsubstanz 5,41, Rohfaser 31,6%.

Ausser in den schon erwähnten Arbeiten sind Mittheilungen über das äther. Oel der Wachholderbeeren geliefert von Soubeiran & Capitaine**), die dasselbe für ein Gemenge zweier nicht vollständig zu trennender Camphene halten. An der Luft nimmt es Sauerstoff auf und scheidet dann nach längerem Stehen farblose, durchsichtige Tafeln ab von Wachholdercampher, der beim Erhitzen schmilzt und unzersetzt verdampft, aus heissem Weingeist in federartigen Krystallen anschiesst und sich noch leichter in Aether, etwas auch in Wasser löst. (Zaubzer.)***) Bei längerer Berührung mit warmem Wasser bildet das Wachholderbeeröl ein krystallisirbares Hydrat (Blanchet), aber mit Salzsäure erzeugt es nur eine flüssige Verbindung. (Soubeiran & Capitaine). Mit Jod explodirt frisches Oel unreifer Beeren sehr heftig, älteres weniger stark, solches von reifen Beeren garnicht. Die beiden Bestandtheile

*) Landwirthsch. Versuchst. 20. 411.

**) Journ. Pharm. (2.) 26 78.

***) Repert. Pharm. 22. 415.

des Oels haben die Zusammensetzung C_{10} H_{16}. Der Gehalt der deutschen Beeren an äther. Oel schwankt zwischen 0,5—0,7%. Das spec. Gewicht desselben beträgt 0,850 bei 15° Cels.; seine Jodzahl ist 245. H. Unger*) weist darauf hin, dass das Wachholderbeeröl des Handels unmöglich völlig rein sein kann, da der Preis dieses Oels in den verschiedenen Preislisten, zu dem Preise für Wachholderbeeren und der Angabe Flückiger's, wonach deutsche 0,7%, ungarische 1,2% Oel enthalten, in keinem Verhältniss steht. Unger erhielt aus den besten unterfränkischen Beeren Anfang October 0,543% (0,873 spec. Gew. bei 13°), Ende October 0,47% (0,862 spec. Gew. bei 15°), November 0,489% (0,858 spec. Gew. bei 17°) Oel und konnte auch an diesen selbst dargestellten Oelen konstatiren, dass die zur Prüfung auf Reinheit vorgeschlagenen Reactionen den vorkommenden Substitutionen gegenüber werthlos sind. Schimmel & Cie.**) bestätigen die Procentangabe Flückiger's. Auch Wallach***) hat in seiner Arbeit „zur Kenntniss der Terpene" das Wachholderbeeröl in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Nach ihm enthält dieses Oel sehr viel von einem zwischen 155° und 162° siedenden Terpen, das mit Brom kein festes Produkt liefert. Nach dem Erhitzen dieses Kohlenwasserstoffes auf 250—270° zeigte sich der Siedepunkt wesentlich erhöht und die um 180° siedenden Antheile gaben viel von einem schönen, bei 123° schmelzenden, mit dem Cinentetrabromid unzweifelhaft identischen Bromid.

Auf Veranlassung meines hochgeschätzen Lehrers, des Hofraths Professor Dr. Hilger, unternahm ich es, weitere Untersuchungen über die Bestandtheile der Wachholderbeeren anzustellen, und bezweckten dieselben hauptsächlich zur Aufklärung des darin enthaltenen Zuckers und des sog. Juniperins beizutragen.

Die nächste Aufgabe bestand darin, einen Ueberblick über die in den Früchten des Wachholders vorkommenden Substanzen, ev. eine Bestätigung der von den frühern Untersuchern gewonnenen Resultate zu erhalten und an der Hand dieser Erfahrung eine Extractionsmethode resp. einen Gang ausfindig zu machen, welcher uns die Bestandtheile, hauptsächlich die Zuckerart und das Juniperin in grösstmöglichster

*) Jahr. Bericht f. Pharm. 1886.
**) Jahr. Bericht ders.
***) Annal. 227. 288.

Reinheit und Ausbeute liefert. Das zur Verfügung stehende Material bestand aus deutschen Wachholderbeeren, die allerdings nicht mehr frisch, jedoch zu den Voruntersuchungen immerhin noch geeignet waren. Es sei an dieser Stelle gleich erwähnt, dass die hierbei gewonnenen Resultate nicht ganz mit dem später bei frischen, reifen Beeren erhaltenen übereinstimmten, insofern nicht, als Buttersäure nur in den alten gelagerten Früchten nachgewiesen werden konnte und die letzteren sich auch bedeutend harzreicher erwiesen als neue.

Die Juniperusfrüchte wurden zunächst mit Wasser angerührt (nachdem sie vorher grob gepulvert waren) in einem Kolben der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Von 300 gr. Beeren wurden ca. 1500 gr. Flüssigkeit abdestillirt, welche nicht ganz klar war, saure Reaktion und den eigenthümlichen Wachholdergeruch zeigte. Von der geringen Menge erhaltenen Oel's wurde die saure Flüssigkeit getrennt und mit kohlensaurem Natron schwach alkalisch gemacht. Hiervon genügt schon ein ganz geringer Zusatz, wobei die vorher fast farblose Flüssigkeit eine schwach gelbbraune Färbung annahm. Die Lösung enthielt jetzt die übergegangenen, freien flüchtigen Säuren an Natron gebunden und wurde zur Trockne verdampft. Ein Theil der so erhaltenen Natronsalze wurde in Glührörchen mit arseniger Säure erhitzt, ohne aber den prägnanten Kakodylgeruch zu entwickeln, wodurch die Abwesenheit von Essigsäure erwiesen war. Ein anderer Theil zeigte in verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemacht mit Silbernitratlösung Reduktion und somit die Gegenwart von Ameisensäure. Bei der Aetherificirung der Natronsalze mit Alkohol und Schwefelsäure trat deutlich der Geruch nach Buttersäure-Aethylester auf und war damit auch das Vorhandensein von Buttersäure nachgewiesen. Zur Gewinnung der freien Säuren wurde nun der Rest der Natronsalze in etwas Wasser aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt der Destillation unterworfen. Das etwas trübe Destillat zeigte saure Reaction und wieder die reducirende Eigenschaft der Ameisensäure gegen Silbersalz. Essigsäure wie auch Benzoësäure waren nicht nachzuweisen; dagegen wurde auch diesmal bei der Aetherificirung der Ananasäthergeruch beobachtet. Nun wurde der Rest des Säuregemisches mit Aether geschüttelt und getrennt; beide Lösungen zeigten saure Reaction. Der Aether hinterliess nach dem freiwilligen Verdunsten gelbe, ölige, saure Tropfen, die wegen der geringen Menge nicht näher untersucht werden konnten,

aber wohl zum grössten Theil aus Buttersäure bestanden. Der oben nach der Destillation im Kolben verbliebene Beerenrückstand zeigte saure Reaction und wurde deshalb von einer weiteren Destillation unter Schwefelsäurezusatz, zur Ermittelung der gebundenen flüchtigen Säuren, Abstand genommen. In eine Porzellanschale entleert, wurde der Brei mit destillirtem Wasser ausgekocht, heiss kolirt und absetzen gelassen. Die überstehende Flüssigkeit wurde filtrirt, und enthielt das Sediment und der Filterrückstand die verschiedenartigsten Stoffe, wahrscheinlich auch eine kleine Menge des von Steer beschriebenen Juniperins. Das Filtrat wurde darauf mit Bleiessig versetzt, von den Bleiniederschlägen abfiltrirt, dieselben mit Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt. Vom Schwefelblei getrennt, wurde die klare Lösung zur Verjagung der Essigsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und die Lösung in 3 Theile getheilt.

1ter Theil gab mit alkoholischer Kaliumacetatlösung die Reaction auf Weinsäure.

2ter Theil wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit Chlorcalciumlösung versetzt. Keine Fällung, also Abwesenheit von Oxalsäure.

3ter Theil zeigte, mit frischem Kalkwasser alkalisch gemacht, zunächst wieder die Gegenwart von Weinsäure an. Vom Niederschlag wurde abfiltrirt und das Filtrat zum Sieden erwärmt; Citronensäure war nicht vorhanden, denn es trat keine Trübung auf. Jetzt wurde bis auf einige Kubikcentimeter eingedampft und Alkohol zugesetzt. Die reichlich erfolgende Ausscheidung deutet auf Aepfelsäure. Zur Reindarstellung derselben wurde das Kalksalz in die Bleiverbindung übergeführt und diese mit H_2S zerlegt. Der überschüssige Schwefelwasserstoff im Filtrat wurde durch Durchsaugen von Luft vertrieben und die so erhaltene Säurelösung eingedampft. Der Verdamptungsrückstand zeigte in einem Glühröhrchen erhitzt die für Aepfelsäure so charakteristische Spaltung in Maleïnsäureanhydrid, welches sublimirt, und zurückbleibende Fumarsäure.

Das Filtrat von den Bleiniederschlägen, welches noch überschüssigen Bleiessig enthielt, wurde wie oben entbleit und eingedampft. In dem Verdampfungsrückstand war vor allem der Zucker enthalten, wie dies auch die starke Reduction gegen Fehling'sche Lösung bewies. Vermuthlich wirkte die aus dem Bleiessig herrührende freie Essigsäure bei der Wasserbadtemperatur aber schon zersetzend auf die

Zuckerart ein, denn das nach dem Verdampfen erhaltene Extract hatte eine ganz dunkelbraune Färbung angenommen und waren alle Versuche, ein reineres Product daraus zu gewinnen, vergebens. Selbst die von Soxhlet empfohlene Extraction mit Methylalkohol liess mich bei diesem Gemenge im Stich. Auch ein directes Auslaugen der Beeren mit kaltem Wasser, Behandeln des Filtrats mit Thierkohle und Fällung mit Bleiessig lieferte kein besseres Resultat. Die Trennung des Zuckers von den übrigen im Wasser löslichen Substanzen mittelst des Bleiverfahrens war also in diesem Falle nicht anwendbar.

Ein anderer Theil der zerquetschten Wachholderbeeren wurde im Soxhlet' und Drexel'schen Apparate mit Petroläther während 5 Stunden extrahirt und resultirte hier eine gelbe Petrolätherlösung, die erkaltet einen weissen, flockigen, zum Theil den Glaswandungen anhaftenden Körper abschied, der geschmolzen ein weissgelbes Wachs darstellte vom Schmelzpunkte 65°. Vom Filtrat wurde der Petroläther abgezogen und als Rückstand eine dicke, grünliche Masse von Terpentingeruch erhalten, welche ein Gemisch des äther. Oels mit Harz vorstellte.

Die mit Petroläther und Wasser ausgekochten Beeren wurden getrocknet und vereinigt mit 96procentischem Alkohol am Rückflusskühler extrahirt, von den Beeren heiss abfiltrirt und erkalten gelassen. Die schwach grün gefärbte Ausscheidung wurde gesammelt und erstarrte nach dem Schmelzen zu einer spröden, wachsähnlichen Masse mit dem Schm. P. 74°. Das alkoholische Filtrat hinterliess nach dem Verdunsten des Alkohols eine schmutziggrüne, zähe Masse, die zum grössten Theil aus Harz und äther. Oel bestand. Unter dieser Masse lagerte sich nach mehrtägigem Stehen ein dunkelbraunes Extract von bittersüssem, zusammenziehendem Geschmack ab, welches das Juniperin vorstellt. Es konnte der harzigen Masse mit kochendem Wasser, in dem es sich löst, entzogen werden.

Nach diesen Vorversuchen erschien es gerathen, als Extractionsmittel der Reihe nach Petroläther, Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und Alkohol zu verwenden. Es wurden nun 30 Pfund frischer, reifer Wachholderbeeren, in vorzüglich ausgesuchter Qualität von A. Kathe in Halle a./S. bezogen, grob gepulvert und mit siedendem Petroläther erschöpft. Das heisse Filtrat schied nach dem Erkalten 18 gr. eines weissen Sedimentes ab, welches einen Theil des Wachholderbeerwachses vorstellt. Vom Filtrate hiervon wurde der Petroläther soweit

als möglich abgezogen, ohne dass eine erneute Abscheidung erfolgte. Die rückständige Petrolätherlösung enthielt das ätherische Oel mit etwas Harz.

Die so ausgezogenen Beeren wurden nun vorsichtig getrocknet und so lange bei 20° mit destillirtem Wasser ausgelaugt, bis dasselbe weder Geschmack noch Färbung zeigte. Der Auszug wurde darauf im Vakuum eingedickt und so ein hellbraunes, etwas trübes Extract (5140 gr.) erhalten, welches neben den Kohlehydraten, Säuren und etwas Juniperin, wie sich später herausstellte, auch die Pectinstoffe enthielt.

Der Beerenrückstand wurde abermals getrocknet und mit 96procentischem Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht, der grüne alkoholische Auszug heiss filtrirt und erkalten gelassen. Hierbei schied sich, wie bei dem Petrolätherauszug eine grünlich-weisse, wachsähnliche Substanz (85 gr.) aus, die auf einem Filter gesammelt wurde. Vom grünen, alkoholischen Filtrat wurde der Alkohol abdestillirt und so 580 gr. eines dunkelgrünen Extracts gewonnen, welches das Juniperin, viel Chlorophyll und Harz mit Oel enthielt. Nachdem auf diese Weise die bestmöglichste Trennung der in den Wachholderbeeren enthaltenen Substanzen, im Allgemeinen durchgeführt war, wurde nun zur Untersuchung der einzelnen Auszüge und Abscheidungen geschritten.

Der Zucker der Wachholderbeeren.

In der wässerigen Extraction waren, wie schon angedeutet, die Zuckerarten, Säuren, Pectinstoffe und etwas Juniperin enthalten. Das Hauptbestreben war nun dahin gerichtet, die vorhandenen Zuckerarten in möglichst reinem Zustande zu gewinnen und zu constatiren, ob nur Traubenzucker, wie bisher angenommen, oder ein Gemenge verschiedener Kohlehydrate vorlag.

In dieser Richtung wurden folgende Versuche angestellt:

A. Das braune Extract wurde in Wasser gelöst, die Säuren vorsichtig mit gebrannter Magnesia abgestumpft und zum Ganzen Thierkohle gegeben. Nach mehrtägigem Stehen unter Umschütteln ohne zu erwärmen, wurde abfiltrirt und so ein dunkelbräunes Filtrat erhalten, welches zunächst etwas eingeengt wurde.

a. Ein Theil desselben wurde nun allmälig mit Alkohol versetzt, bis keine Ausscheidung mehr erfolgte, und filtrirt. Im alkoholischen Filtrat war der Zucker; dasselbe wurde deshalb im Vakuum ein-

gedickt und hierbei eine so dunkelbraune fast feste Masse erhalten, dass von einer Bestimmung des Zuckers oder gar Polarisation Abstand genommen werden musste. Auch das Verdunstenlassen des alkoholischen Filtrats im Exsiccator gab kein besseres Resultat.

b. 100 cc. des zuckerhaltigen Filtrats wurden mit Bleiacetatlösung versetzt, bis keine Fällung mehr eintrat, vom Niederschlag abfiltrirt, überschüssiges Blei mit Sodalösung entfernt, Filtrat wieder auf 100 cc. gebracht und polarisirt. Die Lösung drehte die Ebene des polarisirten Lichtstrahls wenig nach links und zwar in vorliegendem Falle um 3 Grad 38 min. Diese Eigenschaft liess auf das Vorhandensein von Invertzucker schliessen. Beim Eindampfen dieser Lösung zeigte es sich aber, dass wir es nicht mit reinem Zucker zu thun hatten, denn der übrigbleibende dunkelbraune Syrup war von widerlich brenzlichem Geschmack.

c. Das braune Filtrat von der Thierkohle und Magnesia wurde nun auf seinen Zuckergehalt resp. seine Reduction gegen Fehling'sche Lösung geprüft und zu constatiren versucht, ob invertirbare Substanzen in der Lösung vorhanden seien oder nicht.

Die Prüfung wurde ausgeführt:

1) mit dem Filtrate direct (reagirte alkalisch);
2) mit der $^1/_2$ Stunde mit verdünnter HCl invertirten Lösung;
3) mit der 1 Stunde mit HCl invertirten Lösung.

In allen drei Fällen wurden 10 cc. Filtrat auf 100 cc. verdünnt und zu jeder Bestimmung 10 cc. dieser verdünnten Lösung genommen. Invertirt wurde mit 2,5 cc. Normalsalzsäure und die Säure mit 2,5 cc. Normalkali neutralisirt.

Zur Ausführung der Bestimmung wurden 20 cc. Kupfersulfatlösung und 20 cc. Seignettesalzlösung in einer Porzellanschale zum Kochen erhitzt, die 10 cc. Zuckerlösung hinzugegeben und noch 2 Minuten lang gekocht. Die Kupferoxydulausscheidung erfolgte sofort. Der Niederschlag wurde im gewogenen Allihn'schen Röhrchen gesammelt, gut ausgewaschen, mit Alkohol und Aether nachgespült, getrocknet und im Wasserstoffstrom zu metallischem Kupfer reducirt gewogen.

1) Zuckerlösung direct:

Gefundenes Cu		
I.	II.	Mittel
0,2631.	0,261.	0,262.

Nun entsprechen 0,2594 Cu = 0,140 Invertzucker.

(0,262-0,2594) = 0,0026 Cu = $\frac{26}{1,744}$ = 0,0014 Invertzucker. Daher entsprechen 0,262 Cu = 0,1414 Invertzucker.

2) Zuckerlösung $^1/_2$ Stunde invertirt:

Gefundenes Cu		
I.	II.	Mittel
0,282	0,2802.	0,281.

Es entsprechen 0,2768 Cu = 0,15 Invertzucker.

(0,281-0,2768) = 0,0042 Cu = $\frac{42}{1,744}$ = 0,0024 Invertzucker. Also entsprechen 0,281 Cu = 0,1524 Invertzucker.

3) Zuckerlösunng eine Stunde invertirt:

Gefundenes Cu		
I.	II.	Mittel
0,264	0,2658.	0,265

Es entsprechen 0,2594 Cu = 0,14 Invertzucker.

(0,265-0,2594) = 0,0056 Cu = $\frac{56}{1,744}$ = 0,0032 Invertzucker. Dann sind 0,265 Cu = 0,1432 Invertzucker.

Aus diesen Resultaten war also ersichtlich, dass thatsächlich eine invertirbare Substanz vorhanden ist, ferner war aber auch ersichtlich, dass längeres Kochen mit H Cl nicht weiter invertirt, sondern sogar zerstörend einwirkt. Zu einer Vergleichung der Resultate wurden diese 3 Zuckerlösungen auf ihren Gehalt auch nach der Sachsse'schen Quecksilbermethode geprüft.

Zur Bereitung der Sachsse'schen Flüssigkeit löst man 18 gr. reines, trocknes Jodquecksilber mit Hülfe von 25 gr. Jodkalium in Wasser auf, setzt dazu 80 gr. in Wasser gelöstes Aetzkali und verdünnt auf 1000 cc. Zur Ausführung der Bestimmung lässt man zu 40 cc. der in einem Schälchen erhitzten Quecksilberlösung so lange aus einer Bürette die Zuckerlösung hinzutreten, bis alles Quecksilber als grauer, sich rasch zu Boden setzender Niederschlag ausgeschieden. Zur Erkennung dieses Endpunktes der Reaction empfiehlt Sachsse die Anwendung einer alkalischen Zinnoxydullösung, die man sich bereitet durch Uebersättigen einer Lösung des käuflichen Zinnsalzes mit Kalilauge.

Man nimmt von Zeit zu Zeit, sobald das Ende der Reaction sich nähert, erkennbar an dem raschen Absetzen des Quecksilbers und Klärung der überstehenden Flüssigkeit, einige Tropfen der erhitzten Lösung heraus, bringt sie in ein kleines Porzellanschälchen und setzt einige Tropfen der alkalischen Zinnlösung zu. Bei Anwesenheit von noch viel Quecksilber entsteht ein voluminöser grauer Niederschlag; sind geringe Mengen Hg vorhanden, so entsteht eine Bräunung. Ist auch diese verschwunden, so ist das Ende der Reaction da. Selbstverständlich braucht man zur Bestimmung mehrere Versuche, indem man bei dem ersten Versuch etwa cubikcentimeterweise die Zuckerlösung zufliessen lässt, und dann, nachdem man den Endpunkt der Reaction etwa zwischen die Grenzen eines cc. eingeschlossen, bei einem zweiten Versuche zehntelweise vorschreitet. Sachsse hatte gefunden, dass 40 cc. der Quecksilberlösung durch 0,1342 fast reinster Dextrose reducirt werden. Aber auch bei diesem Verfahren haben, wie auch bei der Fehling-Soxhlet'schen Methode, Concentration der Zuckerlösung wie auch andere Umstände Einfluss auf das Resultat. Am besten arbeitet man auch hier mit ca. 1% Zuckerlösung und ohne allzu grosse Pausen beim Zufliessenlassen derselben.

1. Zuckerlösung nicht invertirt.

40 cc. Sachsse'scher Lösung verbrauchten:

I.	II.	III.
7,3 cc.	7,2 cc.	7,2 cc.

2. Zuckerlösung $^1/_2$ Stunde invertirt.

40 cc. Sachsse'scher Lösung verbrauchten:

I.	II.	III.
7,2 cc.	7,2 cc.	7,2 cc.

3. Zuckerlösung eine Stunde invertirt.

40 cc. Sachsse'scher Lösung verbrauchten:

I.	II.	III.
7,2 cc.	7,2 cc.	7,2 cc.

Wie man sieht, waren bei diesen Versuchen von allen 3 Zuckerlösungen 7,2 cc. erforderlich um 40 cc. Sachsse'scher Flüssigkeit zu reduciren. Es musste also durch die Inversion ein Körper entstanden

sein, der auf die Fehling'sche Kupferlösung reducirend einwirkt, dagegen nicht auf Sachsse'sche Quecksilberlösung. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Lösungen ist nicht zu verwundern, wenn man bedenkt, dass sogar Dextrose und Invertzucker auf dieselben im umgekehrten Verhältniss reducirend einwirken. Darüber angestellte Versuche haben nämlich ergeben, dass Fehling'sche Lösung von Dextrose stärker reducirt wird als von Invertzucker, Sachsse'sche dagegen mehr von Invertzucker als von Dextrose. Nach Soxhlet's Versuchen sind nach dieser Methode 0,1322 Dextrose zu 40 cc oder 0,3305 Dextrose in 1% Lösung zu 100 cc. Quecksilberlösung nöthig. Invertzucker verhält sich, wie schon angegeben, anders, denn es genügen für 40 cc. Quecksilberlösung 0,1072 resp. 0,1064 (Soxhlet) zur Reduction.

Berechnet man die oben gefundenen Resultate auf Invertzucker, so sind also in 7,2 cc. unserer Zuckerlösung 0,1064 gr. Invertzucker enthalten. In 10 cc. also 0,147 Invertzucker nach der Sachsse'schen Methode, gegen 0,1457 (Durchnittszahl) nach der Fehling'schen.

B. Da verschiedene Anzeichen für das theilweise Vorhandensein von Invertzucker sprachen, so wurde wenigstens eine Trennung der Dextrose und Lävulose mittelst des Kalkverfahrens versucht. Zu dem Zwecke wurden 240 gr. des wässerigen Extracts in 800 cc. Wasser gelöst, mit 120 gr. frischbereiteten, feingesiebten Calciumhydrats, nach und nach versetzt und mehrere Stunden unter Umrühren stehen gelassen. Dann wurden die flüssig gebliebenen Kalksaccharate von den festen abgepresst, mit Wasser nachgewaschen und beide Produkte mit heisser Oxalsäurelösung zersetzt. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirten, sauren Lösungen wurden dann mit aufgeschlämmter Kreide abgestumpft und die Filtrate hiervon, getrennt mit Thierkohle zu entfärben versucht. Selbst nach mehrtägigem Stehen mit Thierkohle war dies nicht zu erreichen und liessen die darauf eingedampften Lösungen einen dicken, dunkelbraunen Syrup von widerlichem Geschmack zurück. Wie daraus leicht zu erkennen war, wirkten also auch hier die kleinen Mengen gelöst gebliebenen Calciumhydrats beim Eindampfen auf die Zuckerarten der Wachholderbeeren zersetzend ein und musste deshalb auch diese Methode der Isolirung aufgegeben werden.

C. Ein Theil des ursprünglichen Extracts wurde in Wasser gelöst und so lange Alkohol zugesetzt bis keine Ausscheidung mehr erfolgte. Vom Filtrate hiervon wurde der Alkohol abdestillirt und der wässerige Rückstand im Eisschrank einige Zeit sich selbst überlassen.

Es resultirte ein brauner Syrup, dessen Zuckergeschmack, durch das gleichzeitige Vorhandensein von Säuren, Juniperin etc. kaum zu erkennen war. Wie sich beim Auswaschen auf dem Saugfilter zeigte, bestand der Filterrückstand auch zum grossen Theil aus Zucker, der durch die niedergeschlagenen Pectinstoffe mitgerissen wurde.

D. Ferner wurde ein Theil des Extracts mit gereinigtem, grobkörnigen Sand eingedampft und der Verdampfungsrückstand mit rectificirtem Methylalkohol 10 Minuten im Dampfbade erwärmt. Da das alkoholische Filtrat in Eis gestellt nur einige Flocken abschied, wurde der Methylalkohol zur Hälfte abdestillirt und der Rückstand in einer Krystallisationsschale unter einen ausgepumpten Exsiccator gestellt. Nach einiger Zeit war das Ganze zu einem braunen Syrup verdunstet, der selbst nach monatelangem Stehen keine Neigung zu krystallisiren zeigte. Ausserdem wurde der Sandrückstand mit 96procentigem Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht, vom Filtrate der Alkohol abgezogen und der syrupöse Rückstand durch Eis abgekühlt. Nach einiger Zeit erstarrte derselbe zu einer zähen, gelblichweissen Masse von rein süssem Geschmack. Ein nochmaliges Lösen in Methylalkohol und Verdunsten bot keine Vortheile. Diese Methode zeigte also den Weg, aus dem wässerigen Extract den Zucker in einer für weitere Untersuchungen geeigneten Form zu isoliren. Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens lässt sich auch leicht erklären, wenn man bedenkt, dass durch das Eindampfen mit Sand zunächst die Eiweiss- und Pectinstoffe in eine unlöslichere Form gebracht werden, dass dann ferner durch den ersten Alkoholauszug die Säuren, Aepfelsäure, Weinsäure, das ebenfalls in Alkohol leicht lösliche und in geringerer Menge vorhandene Juniperin aufgenommen werden und die Zucker erst hauptsächlich in die spätern Alkohol-Auszüge hineingehen.

So wurde denn auch dieses Verfahren, nur etwas modificirt bei der jetzt folgenden Extraction beibehalten. Eine grössere Quantität des ursprünglichen Extracts wurde mit gereinigtem Sand im Vakuum zur Trockne verdampft. Diese Masse wurde nun unter Zusatz von Thierkohle durch 96procentigen Alkohol am Rückflusskühler während 5 Stunden extrahirt und hinterliess dieser eingedunstete Auszug einen braunen Syrup von wenig süssem Geschmack. Die beiden folgenden Auskochungen mit Alkohol wurden vereinigt auf $^1/_4$ ihres ursprünglichen Volumens verdunstet. Der hellgelbe syrupförmige Rückstand wurde durch Eis abgekühlt und schied bald den Zucker als fast weisse, un-

durchsichtige, sehr zähe Masse von intensiv süssem Geschmacke ab, sodass zweifellos der Zucker in einer sehr reinen Form vorlag.

Leider war das so erhaltene Product auf keine der bekannten Weisen weiter zu reinigen oder gar krystallisirt zu erhalten. Auch der Versuch dem Zucker mit Aether überschichtet, an der Saugpumpe durch einen trocknen Luftstrom eine feste Consistenz zu geben, war erfolglos.

Um nun für alle fernern Untersuchungen den Zucker in einer einheitlichen Form zu haben, wurde ein Theil desselben in zwei Trockenenten bei 90°–95° im Wasserstoffstrome bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Nach 25 Stunden war dies erreicht und enthielt nach dieser Operation Trockenente No. I. 9,7175 gr., Trockenente Nr. II. 7,192 gr. Zucker als gelbe, durchsichtige Masse von fester Consistenz. Derselbe wurde dann in Wasser aufgenommen bis zu einer 10procentigen Lösung verdünnt und aus einem Theile dieser durch weiteres Verdünnen eine 1procentige Lösung hergestellt. Diese Lösungen wurden geprüft auf ihre Polarisation, Reductionsvermögen und Verhalten gegen Phenylhydrazin.

1. Polarisation.

Zur Polarisation wurde sowohl 1procentige wie 10procentige Lösung verwendet und gestattete die letztere, wegen ihrer Färbung den Durchblick nur durch die 100 mm. Röhre. Bei dieser sowohl, wie bei einer invertirten Lösung war keine optische Activität wahrzunehmen, und zeigten die Lösungen auch nach dem Klären mit Bleiessig in der 200 mm. Röhre kein anderes Verhalten.

2. Reductionsvermögen

a. Gegen Fehling'sche Lösung.

Zu den Reductionsanalysen wurde 1procentige Lösung verwendet und dabei in der früher schon angegebenen Weise verfahren, dass jedesmal zu 40 cc. kochend heisser Fehling'scher Lösung 10 cc. unserer Zuckerlösung zugegeben und weitere 2 Minuten erhitzt wurde.

Zuckerlösung direct:

Gefundenes Cu

I.	II.	III.	Mittel
0,1314.	0,1340.	0,1305.	0,132.

Nun entsprechen 0,1242 Cu = 0,065 Invertzucker.

(0,132-0,1242) = 0,0078 Cu = $\frac{78}{1,876}$ = 0,00416 Invertzucker. Daher entsprechen 0,132 Cu = 0,06916 Invertzucker. Bei Dextrose entsprechen 0,132 Cu = 0,0672 Dextrose. Unsere 1procentige Lösung enthält also 0,672% Dextrose, resp. 0,692% Invertzucker.

Zuckerlösung invertirt:

Gefundenes Cu

I.	II.	III.	Mittel.
0,142.	0,1408.	0,141.	0,141.

Es entsprechen 0,1335 Cu = 0,07 Invertzucker.

(0,141-0,1335) = 0,0075 Cu = $\frac{75}{1,876}$ = 0,004 Invertzucker. Daher entsprechen 0,141 Cu = 0,074 Invertzucker. Unsere 1procentige invertirte Lösung enthält also 0,74% Invertzucker.

b. Gegen Sachsse'sche Lösung.

Zuckerlösung direct.

40 cc. Sachsse'scher Lösung verbrauchten:

I.	II.	III.
14,4 cc.	14,6 cc.	14,4 cc.

Zuckerlösung invertirt.

40 cc. Sachsse'scher Lösung verbrauchten:

I.	II.	III.
14,2 cc.	14,4 cc.	14,4 cc.

Da 40 cc. Sachsse'scher Lösung durch 0,1322 Dextrose reducirt werden, so waren 0,1322 Dextrose in den 14,4 cc. oder 0,92% in unserer Lösung enthalten.

40 cc. Sachsse'scher Lösung werden reducirt durch 0,1064 Invertzucker oder unsere Lösung enthielt 0,74% Invertzucker.

Eigenthümlich war auch wieder bei diesen Bestimmungen das verschiedene Verhalten gegen Fehling oder Sachsse; doch spricht hier für das Vorhandensein von Invertzucker die Gleichheit der bei den invertirten Lösungen gefundenen Zahlen. Diese Zahlen sprechen aber auch für die Gegenwart von 0,26% anderer, den Kohlehydraten jedenfalls sehr ähnlicher Körper, welche nicht reduciren und vielleicht auch

die optische Activität des vorhandenen Invertzuckers beeinflussen. Und in der That gelang es, wenigstens einen solchen Körper, und zwar Inosit, zu isoliren. Ueberschichtete man nämlich den extractförmigen Zucker mit Alkohol und dann mit Aether in einem Stöpselglas und liess das Ganze während einiger Monate an einem nicht zu kühlen Orte stehen, so erhält man nach dem Verdunsten der abgegossenen, klaren, farblosen Schicht einen durchsichtig weissen, süssen Rückstand in dem viele kleine strahlige Krystallbüschel eingebettet lagen.

Die Letzteren characterisirten sich als Inosit, festgestellt durch die Scherer'sche Probe.

3. Phenylhydrazin-Reaction.

20 cc. der 10procentigen Zuckerlösung wurden mit 3 gr. salzsaurem Phenylhydrazin und 4 gr. Natriumacetat versetzt $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Vom erhaltenen gelben, krystallinischen Niederschlage wurde abfiltrirt, mit Wasser und kaltem Weingeist gewaschen, wieder in heissem Weingeist gelöst, fiel das Glycosazon auf Zusatz von Wasser abermals in schönen gelben Nädelchen heraus. Getrocknet wog der Niederschlag 1,82 gr. und lag sein Schmelzpunkt bei 198°. Da derselbe mit keinem der von E. Fischer untersuchten Glycosazone übereinstimmte, so lag auch hierin eine Andeutung für das Vorhandensein eines Zuckergemenges in den Wachholderbeeren. Eine deshalb vorgenommene fractionirte Fällung mit Phenylhydrazin bestätigte dies durch die dabei erhaltenen grossen Schmelzpunkt-Differenzen.

20 cc. derselben 10procentigen Zuckerlösung wurden mit 3 gr. Phenylhydrazin und 4 gr. Natriumacetat versetzt auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 5 minutenlangem Kochen wurde das Gemisch abgekühlt, von ausgeschiedenen Phenylhydrazin-Niederschlag auf der Saugpumpe abfiltrirt und mit destillirtem Wasser und Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wurde dann weiter erhitzt. Es wurden so gesammelt 4 Phenylhydrazin-Niederschläge nach je 5 Minuten, einer nach weitern 15 Minuten, ein weiterer dann nach 30 Minuten und der letzte nach einem weitern einstündigen Erhitzen. Die Flüssigkeit wurde also im Ganzen 2 Stunden und 5 Minuten lang gekocht. Aus dem letzten Filtrate war durch weiteres Kochen keine Fällung mehr zu erhalten. Alle Niederschläge stellten gut ausgebildete Nadeln vor, welche schon eine Unterscheidung durch ihre Färbung vom hellsten Citronen- bis

zum dunkelsten Goldgelb zuliessen. Die Schmelzpunkte lagen bei folgenden Graden:

Nr. 1. bei 201—202°
„ 2. „ 193—192°
„ 3. „ 192—193°
„ 4. „ 195—196°
„ 5. „ 195—196°
„ 6. „ 196°
„ 7. „ 190—191°

Hiernach scheinen 2 und 3, ferner 4, 5 und 6 einheitliche Körper zu sein neben den beiden vom Schm. Pkt. 201—202° resp. 190 bis 191°.

Der Schmelzpunkt der ersten, quantitativ auch grössten Ausscheidung nähert sich so sehr den Schmelzpunkten, der mit Dextrose und Lävulose dargestellten Phenylglycosazone, dass der grösste Theil des Wachholderbeerzuckers unzweifelhaft aus Invertzucker bestehen muss.

4. Gährung.

Die Gährungsversuche bezweckten;

Erstens, die Bestimmung des entstehenden Alkohols.

Zweitens, die Untersuchung des Gährungsrückstandes auf unvergohrene Zuckerarten.

ad. 1. Die in der zweiten Trockenente befindlichen 7,192 gr. Zucker wurden in Wasser gelöst mit 5 gr. frischer, gewaschener Hefe versetzt während 48 Stunden der Gährung überlassen. Der Zucker war direct gährungsfähig. Nach Verlauf dieser Zeit war die Gährung vollständig beendet und wurden darauf vom Kolbenrückstand ca. $^2/_3$, in diesem Falle 50 cc. zur Bestimmung des Alkoholgehaltes durch das spec. Gewicht, abdestillirt.

Das 50 cc. fassende Piknometer enthielt 49,58 gr. Destillat. Also betrug das spec. Gew. des Destillates 49,58 dividirt durch 50 = 0,991. Eine alkoholische Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,991 enthält aber 5,22 Gewichts-Procente Alkohol. In unsern 50 cc. Destillat, die aus 7,192 gr. Zucker erhalten wurden, waren also 2,61 gr. Alkohol enthalten oder ca. 73% des Zuckers waren direct vergohren.

Nach der Inversion des Hefenfiltrates war nur noch eine schwache Gährung zu beobachten.

ad. 2. Eine grössere Quantität des unreinen Zuckergemenges wurde mit der erforderlichen Hefe versetzt 48 Stunden gähren gelassen. Nach dieser Zeit war die Umsetzung des Zuckers, in Alkohol, Kohlensäure etc. vor sich gegangen und wurde deshalb die überstehende Flüssigkeit von der Hefe durch Filtration getrennt. Bei einem kleinen Theile des Filtrates, der von neuem mit Hefe versetzt wurde, trat keine Gährung mehr auf; hingegen reducirte die Lösung noch stark Fehling. Das Filtrat wurde darauf im Dampfbade etwas eingeengt und einem Theile desselben abermals Hefe zugesetzt; es trat diesmal eine, allerdings schwache Gährung ein, jedenfalls in Folge schwachen Invertirens beim Eindampfen, durch die bei der ersten Gährung gebildeten Säuren. Dagegen war bei einem andern Theil der Lösung, welche mit verdünnter HCl. invertirt worden, eine etwas lebhaftere Gährung, aber nur für kurze Zeit zu beobachten. Beim Invertiren des ersten Gährungsrückstandes trat ein deutlicher Terpenthingeruch auf, ebenso wie er auch später bei der Spaltung des Juniperin's durch verdünnte Säuren beobachtet wurde. Derselbe rührt jedenfalls vom Auftreten eines mit den Wasserdämpfen flüchtigen äther. Oels her und bestätigt uns diese Erscheinung die Gegenwart von etwas Juniperin im Gährungsrückstand und somit auch im wässerigen Extract.

Ein anderer Theil des Rückstandes wurde soweit als möglich mit Bleiessig geklärt, doch zeigte das Filtrat keine optische Drehung. Trotzdem waren noch nach dem vollständigen Vergähren reducirende Körper vorhanden, denn der eingedampfte Gährungsrückstand schied, mit Alkohol und Aether (2+1) am Rückflusskühler ausgezogen, aus Fehling'scher Lösung noch Kupferoxydul ab.

Das Juniperin.

Wie schon früher mitgetheilt, enthielt der dunkelgrüne, extractförmige Verdampfungsrückstand des alkoholischen Auszugs das sog. Juniperin, welches sich nach längerm Stehen unter der spec. leichteren, grünen Balsamschicht, als dunkelbraunes Extract abgeschieden hatte. Während der grössere Theil desselben mechanisch getrennt werden konnte, wurden seine letzten Antheile durch Auskochen mit Wasser gewonnen. Zur weitern Reinigung wurde die ganze Menge des Juniperin's in heissem Wasser gelöst von den suspendirten Balsamtheilchen durch Koliren getrennt und abgedampft. In dieser Form wurde das-

selbe in Alkohol, worin es leicht löslich, aufgenommen und filtrirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb das Juniperin als dunkelbraunes, in dünnen Schichten durchsichtiges Extract, von süsslich adstringirendem Geschmack, zurück, das auf Glasplatten erwärmt zur Trockne gebracht werden kann. Leicht löslich ist dasselbe in Alkohol, ebenso in heissem Wasser, in kaltem Wasser dagegen nur mit trübgelber Farbe. Entgegen den frühern Anschauungen, welche dasselbe zu den indifferenten Pflanzenstoffen rechneten, gehört das Juniperin entschieden zu den esterartig zusammengesetzten Gerbstoffen (Glycoside) neben frei vorhandener Gerbsäure. Seine Lösungen reagiren schwach sauer, geben mit Eisenoxydsalzen schwarzblaue Färbung, mit Alkaloïden Niederschläge und werden sowohl durch basisches wie neutrales Bleiacetat gefällt. Im Ganzen hat es den Charakter einer schwachen Säure. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht auch bei Juniperin, wie bei vielen andern Gerbstoffen, ein sogen. Phlobaphen, ein im Wasser unlöslicher, dagegen in Alkohol und Aetzalkalien löslicher gelbbrauner Körper.

Wird die mit Bleiacetat heiss versetzte Juniperinlösung vom gerbsauren Blei abfiltrirt, gut ausgewaschen, Filtrat mit H_2S entbleit, wie auch der gerbsaure Bleiniederschlag im Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zerlegt, vom Schwefelblei abfiltrirt, der übrige H_2S durch Durchsaugen von Luft verjagt und jede Lösung eingedampft, so zeigt der Rückstand von gerbsaurem Blei intensive Reaction mit Eisenoxydsalzen, während im Verdamptungsrückstand vom ursprünglichen Filtrat keine Gerbsäure, wohl aber Zucker nachzuweisen ist. Dies Verhalten des Juniperin's spricht durchaus für seinen Glycosidcharakter.

Einige Gramm desselben wurden mit Kalihydrat in einer Silberschale geschmolzen und während 15 min. in Fluss gehalten. Die Schmelze wurde in Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der gelb gefärbte Aetherauszug zeigte saure Reaction und hinterliess verdunstet eine braune brenzlich riechende Masse. Phloroglucin konnte nicht nachgewiesen werden, dagegen gab der in Wasser aufgenommene Rückstand eine dunkelgrüne Färbung mit Eisenchlorid, die nach Zusatz von Sodalösung über blau in roth überging und somit die Bildung von Protocatechusäure darthat. Zur Reindarstellung einer grössern Quantität der Gerbsäure, wurden 30 gr. Juniperin in heisser, wässeriger Lösung mit neutralem Bleiacetat ge-

fällt, nach mehrstündigem Stehen der Bleiniederschlag abfiltrirt, gewaschen und wie oben zerlegt. Die Gerbsäure hinterblieb als bräunlicher in Wasser und Alkohol löslicher Rückstand. Derselbe wurde in kaltem 96 procentischem Alkohol aufgenommen, die Lösung filtrirt, eingedunstet und bei 70—80° getrocknet. Zur Ermittelung der Zusammensetzung unserer Gerbsäure, welche zerrieben ein gelbes Pulver vorstellt, wurden zwei Elementar-Analysen ausgeführt.

Diese ergaben;

0,184 Substanz gaben { 0,0905 H_2O / 0,3755 CO_2

0,200 Substanz gaben { 0,100 H_2O / 0,4095 CO_2

Gefunden

	I.	II.	Mittel
H.	5,55%	5,465%	5,50%
C.	55,84	55,657	55,75
O.	39,61	38,878	39,24.

Diese Zahlen entsprechen einem Körper von der Zusammensetzung $C_8 H_9 O_4$ oder einem Multiplum davon und ist derselbe also auch seiner Elementarzusammensetzung nach zu den Gerbsäuren zu rechnen.

Interessant erschien es einen Vergleich anzustellen zwischen der Zusammensetzung der Gerbsäure und derjenigen des Phlobaphen's. Zur Darstellung des Letztern wurde der Rest des Juniperin's mit verdünnter Salzsäure längere Zeit gekocht, das sich ausscheidende Phlobaphen gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen; bei Wasserdampftemperatur wurde bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

0,2225 Substanz gaben { 0,1161 H_2O / 0,4862 CO_2

0,1860 Substanz gaben { 0,0873 H_2O / 0,4077 CO_2.

Gefunden

	I.	II.	Mittel
H.	5,79%	5,20%	5,49%
C.	59,59	59,78	59,68
O.	34,62	35,02	34,82

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff und Sauerstoff gestiegen ist und dass also

das Phlobaphen durch Wasserabspaltung höchstwahrscheinlich aus der Gerbsäure entsteht. Und in der That entsprechen die jetzt gefundenen Werthe einem Körper von der Zusammensetzung C_{16} H_{16} O_7 denn C_{16} H_{16} $O_7 + H_2O = 2\ C_8$ H_9 O_4.

Das Wachs der Wachholderbeeren.

1. Die Abscheidung aus dem Petroläther-Auszug.

Die aus dem erkalteten Petrolätherauszug erhaltene Abscheidung stellte eine weissliche Masse vor, welche sich unschwer zerreiben liess. Alle äussern Eigenschaften liessen auf ein Wachs schliessen. Der Schmelzpunkt der rohen Substanz lag bei 65°. Zur weitern Reinigung wurde die Masse nochmals mit Petroläther am Rückflusskühler ausgezogen und die Lösung im Warmwassertrichter filtrirt. Aus dem erkalteten Lösungsmittel schied sich das Wachs in körnig-krystallinischem Zustande ab und bildete nach dem vollständigen Verjagen des Petroläthers eine fast weisse, spröde Masse vom Schm.-Pkt. 65° und dem spec. Gew. 1,038 bei 15° Cls.

Die spec. Gewichtsbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass das in Dampfbadwärme geschmolzene Wachs in temperirtes Wasser gegossen wurde und in diesem zu kleinen Kugeln erstarrte. Hierdurch war die Gewissheit gegeben, dass dasselbe keine Luftbläschen mehr einschloss. Sodann wurden Mischungen von Wasser mit Weingeist, resp. Wasser mit Glycerin hergestellt, in welchem die Wachskugeln schwammen und das spec. Gewicht dieser Mischungen und somit auch das der Wachse bestimmt.

Durch die obige Operation des Ausziehens mit Petroläther gelang es nicht das ganze Quantum des ursprünglichen Wachses wieder in Lösung zu bringen, sondern die letzten Antheile mussten mit heissem Alkohol aufgenommen werden. Das Filtrat hiervon hinterliess verdunstet, gleichfalls eine wachsähnliche Masse, welche geschmolzen zu einem gelben, spröden Körper erstarrte vom Schm.-Pkt 64° und dem spec. Gew. 1,04 bei 15°. Das hohe spec. Gew. wie auch andere Anzeichen sprachen dafür, dass diesen beiden Producten noch etwas Harz beigemischt war, das aber durch fractionirtes Lösen nicht völlig getrennt werden konnte. Erwähnt sei noch, dass bei ganz vorsichtigem Arbeiten mit absolutem Alkohol eine Substanz vom Schm.-Pkt. 72° und dem spec. Gewicht 0,991 erhalten werden konnte, welche wohl mit

dem Körper vom gleichen Schmelzpunkt und spec. Gewicht, welcher im nächsten Abschnitt besprochen wird, identisch ist. Wegen der geringen Menge übriggebliebenen Materials, musste von einer weitern Untersuchung abgestanden werden.

2. Die Abscheidung aus dem Alkohol-Auszug.

Die Abscheidung der erkalteten alkoholischen Beeren-Extraction betrug fünfmal soviel als die vorige; dieselbe war auch bedeutend mehr grün gefärbt und hatte ihren Schm.-Pkt. bei 74°. Um sie in grösserer Reinheit zu erhalten, wurde dieselbe unter Zusatz von frisch geglühter Thierkohle so lange mit Petroläther ausgekocht als dieser noch lösend einwirkte. Die Lösungen wurden heiss filtrirt und hinterliessen nach dem Verdunsten des Petroläthers ein körnig-krystallinisches Wachs in reichlicher Menge. Geschmolzen war dasselbe spröde und weiss mit einem Stich ins Grüne; sein Schmelzpunkt lag bei 72° und betrug sein spec. Gewicht 0,991 bei 15°.

Auch hierbei wurde nicht die ganze Menge der ursprünglich angewandten Substanz wiedergewonnen und es lag die Vermuthung nahe, dass auch diesmal in Petroläther unlösliche oder doch schwer lösliche Antheile zurückgehalten wurden. Deshalb wurde der Thierkohle haltige Rückstand mit Alkohol ausgekocht und heiss filtrirt. Nach dem Verjagen des Alkohols resultirte eine bräunliche, blasige Masse die bei 15° das spec. Gew. 1,023 hatte und den Schm.-Pkt. 77° zeigte. Auch dieser Körper enthielt allem Anschein nach noch Harz und wurde seiner geringen Quantität halber nicht näher untersucht.

Als rein und für die Wachholderbeeren specifisch, wurde das schwachgrüne Wachs vom Schm.-Pkt. 72° angenommen. Dasselbe war auch in einer Ausbeute von 52 gr. aus den verarbeiteten 30 Pfund Wachholderbeeren vorhanden und somit ausreichend für weitere Untersuchungen

Die alkoholische Lösung dieses Wachses zeigte saure Reaction gegen Lakmus wie Phenolphtalëin und wurde deshalb zunächst zu einer quantitativen Bestimmung der freien, wie auch der gebundenen Säuren geschritten. 4 gr. Wachs wurden in einem Kölbchen mit 50 gr. siedendem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen durch Alkali gerötheter Phenolphtalëinlösung versetzt. Durch die freie Säure verschwand die rothe Farbe und trat erst nach Zusatz von 17,16 cc. alkoholischer

$^1/_{10}$ Normal-Kalilauge wieder zu Tage. Darauf wurden der Wachslösung weitere 50 cc. derselben Normal-Kalilauge zugefügt und am Rückflusskühler 2 Stunden lang zur Verseifung der gebundenen Säuren gekocht. Alkali war im Ueberschuss zugesetzt, erkenntlich an der noch vorhandenen Röthung des Phenolphtaleïns. Zum Zurücktitriren wurden 1,2 cc. $^1/_{10}$ Normalsalzsäure verbraucht und waren also 48,8 cc. des $^1/_{10}$ Normalkalis ausreichend zur Zerlegung der Ester.

Angewandte Menge Wachs.	Zur Bindung der freien Säuren waren erforderlich an alkohol. $^1/_{10}$ Normalkali.	Zur Zersetzung der verseifbaren Substanzen waren erforderlich an alkohol. $^1/_{10}$ Normalkali.
4 Gramm.	17,16 cc. = 0,7036 Cerotinsäure = 17,59%	48,8 cc. = 82,41% Myricin.

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich, enthält das Wachs neben freier Säure noch Ester von hohem Molekulargewicht, da nur 48,8 cc. $^1/_{10}$ Normalkalilauge zur Verseifung nöthig waren. Auf Myricin berechnet, erfordern 4 gr. Wachs bei einem Gehalte von 82,41% rund 48,8 cc. $^1/_{10}$ Normalkali. Da die Zerlegung eine vollständige war und die thatsächlich verbrauchten cc. $^1/_{10}$ Normalkali's mit den auf Myricin berechneten, auffallend übereinstimmten, so enthielt unser Wachs neben freier Cerotinsäure wahrscheinlich nur Myricin.

Um nun zu erfahren, ob diesem Wachse nicht auch Fette beigemengt waren, wurde folgender Versuch angestellt zur Prüfung auf Glycerin und Oelsäure. Eine Quantität des Wachses wurde mit alkoholischem Kali verseift und die Seife in verdünntem Alkohol gelöst.

In diese Lösung wurde zur Neutralisation des überschüssigen Alkali's Kohlensäure eingeleitet und dann zur Trockne verdampft. Die Wachsalkohole wurden mittelst heissen Petroläthers extrahirt und die rückständige Seife darauf in heissem Wasser gelöst durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die ausgeschiedenen, obenaufschwimmenden Säuren wurden durch wiederholtes Umschmelzen aus Wasser gereinigt. In Alkohol gelöst, wurden deren Bleisalze mit heisser alkohol. Blei-

acetatlösung dargestellt und dieselben gut getrocknet im Soxhlet'schen Apparate heiss mit Aether extrahirt. Der Aetherauszug zeigte selbst nach 2stündigem Kochen mit Salzsäure keine Fällung von Chlorblei, es war also kein oleïnsaures Blei in Lösung gegangen, folglich auch keine Oelsäure in diesem Wachs enthalten.

Das Filtrat von den Säuren, welches neben schwefelsaurem Kali freie Schwefelsäure enthielt, wurde mit Baryumcarbonat abgestumpft zur Trockne verdampft. Der Verdampfungsrückstand wurde mit einem Gemisch von 1 Theil Alkohol und 2 Theilen Aether ausgezogen und diese Lösung verdunstet.

Es hinterblieb eine schwachgelb gefärbte, öligdicke Flüssigkeit, die mit $KHSO_4$ im Proberöhrchen erhitzt deutlichen Akroleïngeruch zeigte. Die wässerige Lösung desselben mit Kalilauge versetzt, färbte eine verdünnte Kupfersulfatlösung schön dunkelblau.

Durch diese Reactionen war also die Gegenwart von Glycerin erwiesen.

Zur directen Untersuchung der im Wachs enthaltenen Alkohole und Säuren wurde nun folgendermassen vorgegangen.

1. Die Wachsalkohole.

Der Rest des Wachses wurde wie oben bei Dampfbadtemperatur verseift. In die durch verdünnten Weingeist völlig gelöste Seife wurde zur Neutralisation des überschüssigen Kali's Kohlensäure eingeleitet und das Ganze mit grobem Sand gemengt zur Trockne verdampft. Aus diesem Trockenrückstand wurden die Wachsalkohole mit heissem Petroläther ausgezogen und hinterliess dieser Auszug nach dem Verdunsten einen Rückstand vom Schm.-Pkt. 69°.

Aus diesem Rückstand, der also die Wachsalkohole enthielt, wurden dieselben durch Lösen in absolutem Alkohol und fractionirtes Ausscheiden zu trennen versucht. Doch war es unmöglich wegen der geringen Menge der Alkohole eine strickte Trennung durchzuführen und konnte nur ein Körper von Schm.-Pkt. 82° und eine kleine Quantität eines solchen vom Schm.-Pkt. 58° erhalten werden. Die Substanz vom Schmelzpunkt 82° ist jedenfalls der im Myricin enthaltene Myricylalkohol in nicht ganz reinem Zustande.

2. Die Säuren.

Die vom Petroläther nicht angegriffene Seife wurde in Wasser

und etwas Alkohol gelöst heiss mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die sofort ausgeschiedenen Fettsäuren sammelten sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und bildeten nach dem Erkalten eine gelbgrüne, körnige Masse. Mehrmaliges Umschmelzen aus Wasser und Filtration der alkoholischen Lösung reinigten dieselben weiter. Ein Theil der Lösung zur Trockne verdampft und geschmolzen, zeigte den Schmelzpunkt der Gesammtsäuren bei 80°. Die freiwillige Abscheidung aus dem alkohol. Filtrate hatte getrocknet den Schm.-Pkt. 79° und bestand wohl nur aus freier Cerotinsäure. Zur Trennung der Säuren wurde die fractionirte Fällung mit alkoholischem Baryumacetat benutzt und auf diese Weise zunächst drei Niederschläge erhalten, die mit heissem Alkohol gut ausgewaschen und mit HCl zerlegt, Säuren lieferten deren Schmelzpunkte bei 79° lagen. Diese 3 ersten Produkte waren unzweifelhaft Cerotinsäure. Die vierte und fünfte Fällung mit Baryumacetat lieferte mit HCl zersetzt eine Säure vom Schm. Pkt. 64°, welche wohl zum grössten Theil aus Palmitinsäure mit etwas Cerotinsäure bestand.

Da im Verlaufe der verschiedenen Operationen ziemlich viel von dem an und für sich schon geringen Material verloren gegangen war, so musste von einer erneuten Darstellung der Ba und Pb Salze und quantitativen Bestimmung des Ba resp. des Pb nach dem Verbrennen der fettsauren Salze, abgesehen werden. Doch lassen die Schmelzpunkte, wie auch das verschiedene Verhalten der isolirten Körper gegen die verschiedenen Lösungsmittel keinen Zweifel aufkommen, dass auch das Wachs der Wachholderbeeren sich allen andern bis jetzt untersuchten Cuticularwachsen eng anschliesst. Dasselbe besteht also seiner Hauptmasse nach aus Cerotinsäure, Palmitinsäure und Myricylalcohol neben geringen Mengen eines mindern, einwerthigen Alkohol's und Glycerinestern.

Die in den vorstehenden Untersuchungen erhaltenen Resultate lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen:

Die frischen, reifen Wachholderbeeren enthalten Ameisensäure CH_2O_2, Weinsäure $C_4H_6O_6$ und Aepfelsäure $C_4H_6O_5$. Buttersäure $C_4H_8O_2$ konnte nur in alten Beeren nachgewiesen werden.

Der in denselben enthaltene Zucker besteht zum grössten Theil aus Invertzucker; ausserdem sind noch andere Kohlehydrate und diesen ähnliche Körper vorhanden, wie der Fehling'sche Lösung reducirende Gährungsrückstand beweist.

Auch konnte Inosit $C_6H_{12}O_6+2H_2O$ nachgewiesen werden.

Das bisher für einen indifferenten Pflanzenstoff gehaltene sog. Juniperin, ist die Verbindung einer Zuckerart, die nicht näher characterisirt werden konnte, mit einem Gerbstoff, neben frei vorhandenen Antheilen des Letzteren. Derselbe gibt mit Eisenchlorid dunkelgrüne Färbung und besitzt die Zusammensetzung $C_8H_9O_4$. Mit verdünnten Säuren gekocht, liefert er analog anderen Gerbstoffen ein Phlobaphen von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_7$.

Das in morphologischer Beziehung als Cuticular-Ueberzug aufzufassende Wachs der Wachholderbeeren besteht zum grössten Theil aus Cerotinsäure vom Schmelzpunkt 79° und der Formel $C_{27}H_{54}O_2$ und Palmitinsäure-Myricylalcohol $C_{16}H_{32}O_2C_{30}H_{61}$ neben geringen Mengen eines einwerthigen Alkohols mit niederem Molekulargewicht und Glycerin-Estern.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie und pharmazeutischen Institute der Universität Erlangen ausgeführt.

Möge es mir an dieser Stelle verstattet sein, Herrn Hofrath, Prof. Dr. Hilger für die vielfache Unterstützung, welche er mir während der Ausführung der Arbeit zu Theil werden liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.